

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Chimica. — *Sulla grandezza molecolare dei metalli nelle fasi solide* (*). Nota di M. PADOA e F. BOVINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

La conoscenza della grandezza molecolare dei corpi allo stato solido ha una grande importanza per le deduzioni che possono farsi sulle loro proprietà fisiche e serve di base alla teoria cinetica dei solidi. Ma non è facile di dare una dimostrazione rigorosa del valore di tale grandezza; per le soluzioni solide, ha insegnato Van't Hoff (†) che la dimostrazione può essere data in base alla teoria delle soluzioni diluite. Per i solidi in genere, assai recentemente Tammann (‡) propose di tener conto dei diagrammi di stato; osservando che i cristalli derivanti da liquidi non polimerizzati appartengono sempre ad un sol gruppo cristallino, mentre quelli derivanti da liquidi associati sono, non sempre ma spesso, appartenenti a due gruppi, egli ritiene che si possa affermare che le molecole allo stato solido conservano il medesimo grado di complessità che allo stato liquido, ed allo stato gassoso, per ciò che riguarda i liquidi non polimerizzati. Comunque, sembra difficile praticamente applicare questi criteri a una quantità di corpi che sarebbe sommamente interessante di esaminare.

Più facile assai è, come ognuno sa, la determinazione del peso molecolare allo stato di soluzione, e in particolare, per ciò che riguarda gli elementi, sono note le numerose esperienze di Heycock e Neville (§) i quali, col metodo crioscopico, dimostrarono la monoatomicità di quasi tutti i metalli in soluzioni liquide. Per ciò che concerne i metalloidi, i dati sono meno numerosi; molto interessante sarebbe il conoscere la grandezza molecolare del carbonio in soluzione, e si tentò (¶), dai diagrammi ferro-carbonio, in base alla costante crioscopica del ferro, di dedurre il peso molecolare del carbonio disciolto; il risultato sarebbe che il carbonio si troverebbe sciolto in molecole monoatomiche, tanto nelle soluzioni liquide, quanto in quelle solide: ma questa conclusione è ben lungi dall'essere accettata da tutti (¶).

(*) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(†) Zeitschrift für physikalische Chemie V, 322.

(‡) Berichte 1911, 3618.

(§) Centralblatt 1889 I 666, II 1042; 1890 I 894; 1891 I 129; ecc.

(¶) *Rozeboom. Eisen und Stahl vom standpunkte der Phasenlehre*, Zeitschrift für physikalische Chemie XXXIV, 479. I calcoli sono di Roberts Austen, Stansfield e Jüptner.

(¶) Vedi, ad esempio, Wm. C. Mc C. Lewis, Zeitschrift für Elektrochemie (1912) 158.

Veramente, questa deduzione potrebbe essere avvalorata, secondo il nostro avviso, dal contegno di un elemento analogo: il silicio. Fra le numerose serie di ricerche sulle leghe metalliche, fatte dagli allievi di Tammann, si trova un lavoro di Rudolfi⁽¹⁾ sulle leghe rame-silicio.

Questo autore viene alla conclusione che, a temperature vicine al punto di fusione del rame e con miscele povere di silicio, questo si scioglie semplicemente nel rame; composti silicio-rame non si formano che a temperature più basse, in miscele più ricche di silicio. Dal diagramma tracciato dall'autore rileviamo i seguenti dati riguardanti i punti di congelamento:

Concentraz. del silicio % di lega	Punto di congelamento
0,000	1083°
0,98	1071°
1,96	1055°
2,93	1031°
3,91	1009°

D'altra parte, dal diagramma rame-bismuto⁽²⁾ si hanno i dati seguenti:

Concentrazione	Punto di congelam.	Abbassamento	K
0,000	1083°	0,0	—
2,145	1074°	9,0°	874,5

Dal calore di fusione del rame⁽³⁾, applicando la nota formula $K = \frac{0,02 T^2}{W}$ si calcola per il rame la costante d'abbassamento $K = 855$ che concorda abbastanza bene colla precedente. Tenendo conto di quest'ultimo valore per il silicio sciolto nel rame, si calcolano i pesi molecolari seguenti:

Concentrazioni corrette	Abbassamenti	P. mol.	Coefficiente di ripartizione α	P. mol. corretti ⁽⁴⁾
0,999	12°	70,4	0,55	32,7
1,999	28°	61,05	0,50	30,5
3,018	52°	49,7	0,52	26,1
4,070	74°	47,02	0,48	24,5

La media è 28,4, e il peso atomico del silicio è 28,3; dunque il silicio sarebbe sciolto allo stato monoatomico. Lo stesso diagramma starebbe anche

(1) Zeitschrift für anorganische Chemie, 53, 218.

(2) K. Jeromin, Zeitschrift für anorganische Chemie, 55, 412.

(3) J. W. Richards, Landolt, Physikalisch-chemische Tabellen, 470.

(4) La correzione, formandosi in questo caso soluzioni solide, si fa in base alla formula $M_0 = M(1 - \alpha)$ dove α è il coefficiente di ripartizione del silicio fra la fase solida e la liquida, calcolato con la maggiore approssimazione possibile in base al diagramma citato.

a dimostrare (per la forma della curva coniugata) che questa monoatomicità si mantiene anche nelle soluzioni solide di silicio nel rame.

Ognuno comprende che, una volta assodata rigorosamente tale grandezza molecolare, sarebbe possibile istituire un confronto fra le proprietà fisiche del silicio monoatomico e di quello polimerizzato, forse con notevole vantaggio per la risoluzione di varie questioni.

Una delle questioni più importanti che doveva risolvere la teoria cinetica dei solidi, era la deduzione della legge di Dulong e Petit, e soprattutto la spiegazione delle note deviazioni cui essa va soggetta. Vi fu chi attribuì queste deviazioni al diverso valore del volume atomico e del peso atomico, ed alla varia complessità di aggregazione⁽¹⁾. Ed infatti non poteva a meno di colpire l'osservazione che gli elementi che maggiormente deviano dalla regola sono quelli di minor volume atomico e quelli che, per avere maggior tendenza alla polimerizzazione, danno più facilmente modificazioni allotropiche.

Recentemente il teorema di Nernst ha messo in luce la convergenza dei valori dei calori specifici alle basse temperature; e le misure di calore specifico eseguite da Nernst e collaboratori hanno dimostrato che i suoi valori tendono ad annullarsi tutti a temperature bassissime.

Lindemann⁽²⁾ ha dato, per calcolare il calore specifico dei metalli, una formula nella quale entra la temperatura assoluta di fusione del corpo: quanto più essa è alta, tanto minore risulta il calore specifico. Ma, con tutto questo, non si può dire che venga messa in disparte la questione della complessità molecolare; chè, anche entrando nell'ordine di idee di chi ragiona sulla base dell'*ipotesi dei quanti*, il grado di polimerizzazione avrà sempre una influenza decisiva sul grado di libertà nella vibrazione molecolare e sulla temperatura di fusione.

Nelle esperienze di cui esporremo i risultati, ci siamo occupati della determinazione della grandezza molecolare dei metalli in soluzione solida. A tal uopo bastava dimostrare rigorosamente la costanza di un rapporto di concentrazioni nelle fasi liquida e solida. Quando da una soluzione diluita di concentrazione C_l si separa una soluzione solida di concentrazione C_s , ed il rapporto $\frac{C_s}{C_l}$ si mantiene costante, allora si può ritenere accertato che il corpo sciolto allo stato solido ha la stessa grandezza molecolare che allo stato liquido. Per trovare il valore della concentrazione nella fase solida, è necessario di conoscere la composizione dei cristalli separati all'inizio del congelamento, e, come indice della quantità d'acqua madre, è necessaria la presenza di una terza sostanza, che qui non poteva essere che un metallo. Non

(¹) F. Richarz, *Zeitschrift für anorganische Chemie* 58, 356: 59, 146; A. Wigand, *Naturwissenschaftliche Rundschau* 1907, 301.

(²) *Physikalische Zeitschrift* 11, 609 (1910).

sono numerosi i casi di leghe ternarie che si prestino a questa ricerca; infatti occorre avere due metalli che diano soluzioni solide fra loro, ed un terzo che non ne dia con nessuno dei due, nè che si combini con essi, almeno nell'intervallo di temperature in cui vien fatta la ricerca. Tuttavia, l'estensione presa oggi dallo studio delle leghe permette di accertare che, ad esempio, le leghe di stagno-cadmio-bismuto⁽¹⁾; e cadmio-mercurio-bismuto⁽²⁾ sono appropriate all'uso nostro. Finora abbiamo sperimentato appunto con leghe di stagno, cadmio e bismuto: i primi due metalli danno un eutectico e soluzioni solide limitatamente, che si trasformano, poco al disopra di 100°, in un composto Sn, Cd; stagno e bismuto, come pure cadmio e bismuto, danno semplicemente degli eutectici, senza formazione di soluzioni solide. Nelle leghe ternarie non si hanno altre complicazioni, almeno alle temperature di solidificazione delle leghe da noi esaminate, che fondono intorno ai 200°.

Per separare i cristalli, abbiamo pensato dapprima di far fondere la massa metallica in una piccola stufa elettrica, facendola poi raffreddare lentamente; speravamo così di avere nelle parti esterne i cristalli esenti d'acqua madre. Ma le analisi fatte ci dimostrarono che non si potevano in questo modo ottenere separazioni soddisfacenti. Senza sperarne molto, abbiamo poi tentato la separazione col solito metodo di van Bijlert, ma il risultato fu assai buono.

Dai 130 ai 150 grammi di lega venivano fusi in una capsula di porcellana e rapidamente introdotti nell'apparecchio che serve alla separazione dei cristalli. Per evitare una ossidazione eccessiva, facevamo passare attraverso il tappo una corrente di anidride carbonica. L'apparecchio era immerso in un bagno di paraffina, che era sufficiente, non dovendosi oltrepassare i 250°-260°. Una volta iniziata la cristallizzazione, lasciamo scendere il liquido nella parte inferiore dell'apparecchio ed i cristalli rimanevano con l'aspetto di una massa spugnosa. Una volta acquistata la pratica, si ottengono separazioni nette e quindi cristalli con poca acqua madre, come lo dimostra l'ultima delle nostre esperienze, da noi citata per seconda, seguendo l'ordine crescente delle concentrazioni.

L'analisi delle leghe veniva eseguita nel modo seguente: gr. 1,5 circa di lega venivano trattati con acido nitrico, poi con ammoniaca e solfuro ammonico. Lo stagno passava in soluzione e si dosava come ossido dopo averlo precipitato come solfuro con un acido diluito, dalla decima parte della soluzione. I solfuri di cadmio e bismuto venivano trasformati in nitrati; il bismuto fatto precipitare con acqua, come nitrato basico, e pesato come ossido; il cadmio trasformato in solfato, trattando con acido solforico la soluzione residuale preventivamente concentrata. Si analizzarono tanto i cristalli

⁽¹⁾ Stoffel, Zeitschrift für anorganische Chemie 53, 137.

⁽²⁾ Pannain, Leghe metalliche I, 114.

quanto l'acqua madre, per poter fare un calcolo degli errori d'analisi; infatti, conoscendo la composizione della lega di partenza, si può vedere così l'errore d'analisi complessivo per ciascuno dei componenti, e fare le correzioni relative.

Ciò posto, ecco i risultati delle tre esperienze da noi fatte:

I.

Lega iniziale	Cristalli		Acqua madre	
	Trovato	Corretto	Trovato	Corretto
Sn 90,27	91,21	91,28	90,03	90,03
Cd 4,79	4,76	4,83	4,73	4,77
Bi 4,94	4,05	3,90	5,29	5,20

Percento di acqua madre nei cristalli = 75.

Concentrazione del cadmio rispetto allo stagno nel liquido: $C_l = 5,306$.

" " " " " " nei cristalli: $C_s = 5,233$.

$$\frac{C_s}{C_l} = 0,986.$$

II.

Lega iniziale	Cristalli		Acqua madre	
	Trovato	Corretto	Trovato	Corretto
Sn 88	91,05	91,05	87,11	87,11
Cd 8	8,20	8,17	7,90	7,87
Bi 4	0,80	0,78	5,05	5,02

Percento di acqua madre nei cristalli = 15,53.

Concentrazione del Cd rispetto allo Sn nel liquido: $C_l = 9,091$.

" " " " " " nei cristalli: $C_s = 8,962$.

$$\frac{C_s}{C_l} = 0,985.$$

III.

Lega iniziale	Cristalli		Acqua madre	
	trovato	corretto	trovato	corretto
Sn 85	87,10	87,00	83,70	83,66
Cd 10	10,08	10,00	9,95	9,86
Bi 5	3,45	3,00	6,95	6,48

Percento di acqua madre nei cristalli = 46,30.

Concentrazione del Cd rispetto allo Sn nel liquido: $C_l = 11,763$.

" " " " " " nei cristalli: $C_s = 11,259$.

$$\frac{C_s}{C_l} = 0,957.$$

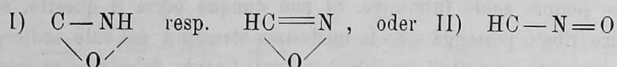
Da queste cifre si rileva che da soluzioni liquide di cadmio nello stagno si separano soluzioni solide di concentrazione molto vicina; il coefficiente di

ripartizione è sensibilmente costante, e però è dimostrato che in soluzione solida nello stagno il cadmio ha la stessa grandezza molecolare che nelle soluzioni liquide, e quindi è monoatomico. Come avviene di solito, i cristalli separati si impoveriscono maggiormente di cadmio per le concentrazioni più forti, ciò che è dimostrato dalla diminuzione del coefficiente di ripartizione coll'aumentare della concentrazione. Notiamo ancora, che le nostre esperienze vengono a confermare i dati di Stoffel su questa lega ternaria, ed in genere, i risultati dell'analisi termica.

Nella parte sperimentale di questo lavoro siamo stati validamente coadiuvati dal laureando sig. Carlo Marani.

Chimica. — *Sulla tautomeria dell'acido fulminico* (1). Nota del dott. F. CARLO PALAZZO, presentata dal Corrisp. A. PERATONER.

Nel 1899, Ley e Kissel (2), studiando il *fulminato mercurico* dal lato della conduttività elettrica, stabilirono con una serie di misure, che esso non è elettrolito; in accordo con ciò la soluzione acquosa reagisce neutra, e non dà le reazioni dell'ione mercurico. Di conseguenza, per un acido HCNO, il quale, corrispondendo nella sua struttura al fulminato mercurico, deve essere un acido estremamente debole, era da pensarsi, che l'idrogeno, invece di essere unito all'ossigeno, costituisse un gruppo immidico, o un gruppo metenilico. Ley e Kissel, difatti, furono indotti ad ammettere « dass die Knallsäure C:N.OH, analog anderen Oximen, tautomer im Sinne der Formeln:



reagiren kann, und das Quecksilbersalz von diesen Formeln abzuleiten ist». Nondimeno, tale supposizione è rimasta isolata, nè si è mai pensato a ravvicinare l'acido fulminico ai pseudo-acidi, ciò che poteva anche essere una conseguenza delle vedute di Ley e Kissel.

Più recentemente, io stesso, studiando alcuni interessanti composti di addizione dell'acido fulminico (3), venivo per questa via ad un convincimento simile a quello di Ley e Kissel; e, messe in rapporto le mie vedute con quelle dei suddetti Autori, e con le conoscenze intorno ai pseudo-acidi, scorgevo una ragionevole dimostrazione per la tautomeria dell'acido fulminico; ciononostante, mi sono astenuto finora di esporle, desiderando di appoggiare quell'insieme di considerazioni con qualche fatto sperimentale veramente notevole.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Roma.

(2) Berichte, 32, 1357.

(3) Cfr. specialmente Gazzetta, 39, II, 249 (1909).